

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-509980

(43) 公表日 平成11年(1999) 8月31日

(5) IntCl. ⁹	識別記号	FI
H01L 21/304	648	H01L 21/304 648H
B08B 3/02		B08B 3/02 A
C01B 7/07		C01B 7/07 B
H01L 21/304	642	H01L 21/304 642A
	647	647Z
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁)		

(2) 出願番号 特願平9-501851
 (86) (22) 出願日 平成8年(1996) 6月5日
 (85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 12月4日
 (86) 国際出願番号 PCT/US96/09556
 (87) 国際公開番号 WO96/39264
 (87) 国際公開日 平成8年(1996) 12月12日
 (31) 優先権主張番号 PCT/US95/07649
 (32) 優先日 1995年6月5日
 (33) 優先権主張国 世界知的所有権機関 (WO)
 (31) 優先権主張番号 08/499,413
 (32) 優先日 1995年7月7日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

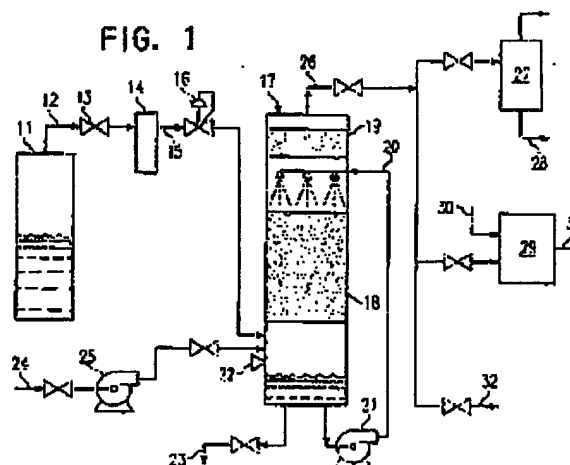
(71) 出願人 スターテック・ベンチャーズ・インコーポ
 レーテッド
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州
 92028、フォールブルック、ファーラン
 ド・ロード 1327
 (72) 発明者 ホフマン、ジョー・ジー
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州
 92007、カーディフ、オリンダ・ドライブ
 2140、スイート エフ
 (74) 代理人 弁理士 錦江 武彦 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体処理用超高純度塩酸の現場での製造

(57) 【要約】

半導体の製造において使用するための高純度に精製された HCl が、液体 HCl 貯槽 (11) から HCl 蒸気 (12) を抽出し、そして濾過した蒸気 (15) を低 pH 水性スクラパー (17) 内で洗浄 (17) することによって、現場で製造される。



(2)

特表平11-509980

【特許請求の範囲】

1. HClを含む超高純度試薬を半導体製造運転に供給するための、半導体装置の製造設備に於ける現場でのサブシステムにおいて、該システムは：

液体HCl源を受け取り、かつそれからHCl蒸気の流れを供給するために接続された蒸発源；

高濃度の塩酸を含有する、該HCl蒸気の流れと接触する、再循環体積の高純度の水を供給するイオン精製器装置を通過するために接続されている該HCl蒸気の流れ；

該精製器から該HCl蒸気の流れを受け取り、かつ該HCl蒸気を水性液体と混合して、HClを含む超純粋水溶液を製造するために接続された発生器単位装置；及び、

該水溶液を半導体装置の製造設備の使用場所にする配管接続、を含む上記システム。

2. 更に、該蒸発源と該精製器との間に介在された粒状フィルターを含む請求項1記載のシステム。

3. 該液体HCl源が、無水HClからなる請求項1記載のシステム。

4. 該再循環体積の高純度水が、如何なる添加剤も全く含有しない請求項1記載のシステム。

5. 該液体HCl源が、標準工業用グレード純度のみを有する請求項1記載のシステム。

6. 該蒸発器が、バルク貯蔵タンクである請求項1記載のシステム。

7. 該蒸発器が、制御された温度で操作され、かつバルク貯蔵タンクから液体HClを受け取るために接続されている請求項1記載のシステム。

8. HClを含む超高純度試薬を半導体製造運転に供給するための、半導体装置の製造設備に於ける現場サブシステムにおいて、該システムは：

液体HClを受け取り、かつそれからHCl蒸気の流れを供給するために接続

(3)

特表平11-509980

度の水を供給するイオン精製器装置を通過するために接続されている該HCl蒸気の流れ；及び、

該精製器から該HCl蒸気の流れを受け取り、かつ該HCl蒸気を水性液体と混合して、HClを含む超純粋水溶液を製造するために接続された発生源装置；

それによって、バルク移送又は環境への液体表面の暴露無しに、該超純粋水溶液が半導体装置の製造設備内で使用され得る、

上記システム。

9. 更に、該蒸発源と該精製器との間に介在された粒状フィルターを含む請求項8記載のシステム。

10. 該液体HCl源が、無水HClからなる請求項8記載のシステム。

11. 該再循環体積の高純度水が、如何なる添加剤も全く含有しない請求項8記載のシステム。

12. 該液体HCl源が、標準工業用グレード純度のみを有する請求項8記載のシステム。

13. 該蒸発器が、バルク貯蔵タンクである請求項8記載のシステム。

14. 該蒸発器が、制御された温度で操作され、かつバルク貯蔵タンクから液体HClを受け取るために接続されている請求項8記載のシステム。

15. 半導体装置の製造設備で半導体製造運転に使用するために、超高純度HClを供給するための、半導体装置の製造設備に於ける現場でのサブシステムであって、該システムは：

液体HClを受け取り、かつそれからHCl蒸気の流れを供給するために接続された蒸発源；

高濃度の塩酸を含有する、該HCl蒸気の流れと接触する、再循環体積の高純度の水を供給するイオン精製器装置を通過するために接続されている該HCl蒸気の流れ；

(4)

特表平11-509980

を含む上記システム。

16. 更に、該蒸発源と該精製器との間に介在された粒状フィルターを含む請求項15記載のシステム。

17. 該液体HCl源が、無水HClからなる請求項15記載のシステム。

18. 該再循環体積の高純度水が如何なる添加剤も全く含有しない請求項15記載のシステム。

19. 該液体HCl源が、標準工業用グレード純度のみを有する請求項15記載のシステム。

20. 該蒸発器が、バルク貯蔵タンクである請求項15記載のシステム。

21. 該蒸発器が、制御された温度で操作され、かつバルク貯蔵タンクから液体HClを受け取るために接続されている請求項15記載のシステム。

22. 超高純度HClの製造システムにおいて、該システムは：

(a) 液体の上に蒸気空間を有する液体HClの貯槽；

(b) 該蒸気空間からHClガスを含有する蒸気を抽出するための接続；

(c) このようにして抽出した蒸気から、微粒子を除去する濾過膜；及び、

(d) 該濾過膜を通過した濾過された蒸気を、脱イオン水中のHCl水溶液と接触させる気液界面チャンバー、
を含み、このようにして洗浄された蒸気は精製されたHClガスである、上記システム。

23. 更に、該スクラバーから出てくる蒸気を蒸留するために配置された蒸留塔を含む請求項22記載のシステム。

24. 高精度電子部品の製造システムにおいて、該システムは：

(a) 電子部品の製造に於いて、半導体材料を含有するウエハに、種々のそれぞれの工程を実施するために配置された複数のワークステーションを含む生産ラインであって、少なくとも一つの該ワークステーションは、該加工物上で操作するための原料ガスとして気体状HClを使用すること；及び、

(5)

特表平11-509980

(i) 液体HClの上に蒸気空間を有する液体HCl用貯槽；

(i i) 該蒸気空間からHClガスを含有する蒸気を抽出するための接続；

(i i i) このようにして抽出した蒸気から、微粒子を除去する濾過膜；

及び、

(i v) 該濾過膜を通過した濾過された蒸気を、脱イオン水中のHClの水溶液と接触させるために配置されたスクラバーを含み、このようにしてスクラビングされた蒸気は精製されたHClガスであり；

(c) 該HClを超高純度状態で供給するために、配管によって該ワークステーションに接続されている該精製装置、を含む上記システム。

25. 該サブ単位装置が更に、該スクラバーから出る蒸気を蒸留するために配置された蒸留塔を含む請求項24記載のシステム。

26. 該サブ単位装置が更に、該精製されたHClガスを精製水と混合して、HCl水溶液を形成するための手段を含む請求項24記載のシステム。

27. 該サブ単位装置によって精製されたHClが、工程(b)の生成物を該加工物に直接適用するための該手段のほぼ30cmの範囲内に位置している場所で、該サブ単位装置から出る請求項24記載のシステム。

28. 該サブ単位装置が、約2^l/時～約200^l/時の流量で該精製されたHClガスを製造するための寸法に作られる請求項24記載のシステム。

29. 該サブ単位装置の構成要件(i i)、(i i i)及び(i v)が、連続式又は半連続式流れのための配置されている請求項24記載のシステム。

30. 高精度電子部品の製造用の生産ライン内のワークステーションへの高純度HCl試薬の供給方法において、該方法は：

(a) HCl含有貯槽内の液体HClの上の蒸気空間からHClガスを抽出す工程；

(b) 該HClガスを濾過膜に通して、0.005ミクロンより大きい粒子を

(5)

特表平11-509980

て該HClガスを脱イオン水中のHClの水溶液と接触させる工程：

及び、

(d) 該スクラバーから出る該HClガスを回収し、該HClガスを該ワークステーションに送る工程、
を含む上記方法。

31. 更に、該スクラバーから出る該HClガスを精製水中に溶解し、その後、該HClガスを該ワークステーションに送ることを含む請求項30記載の方法。

32. 更に、該HClガスを該ワークステーションに送るまえに、該HClガスを更に精製するために蒸留塔に通することを含む請求項30記載の方法。

33. 更に、下記の追加の工程：

(b') 該スクラバーからの該HClガスを更に精製するために蒸留塔に通し、そして該HClガスを該ワークステーションに送る前に、該蒸留塔から出る該HClガスを精製水中に溶解する工程、
を含む請求項30記載の方法。

34. 工程(b)を約10℃～約50℃の範囲内の温度で行う請求項30記載の方法。

35. 工程(b)を約15℃～約35℃の範囲内の温度で行う請求項30記載の方法。

36. 工程(b)及び工程(b')を、約15℃～約35℃の範囲内の温度で行う請求項33記載の方法。

37. 工程(b)を、約15℃～約35℃の範囲内の温度及びほぼ大気圧から大気圧より約30psi高いところまでの圧力で行う請求項30記載の方法。

38. 工程(b)及び工程(b')を、約15℃～約35℃の範囲内の温度及びほぼ大気圧から大気圧より約30psi高いところまでの圧力で行う請求項33記載の方法。

(7)

特表平11-509980

【発明の詳細な説明】

半導体処理用超高純度塩酸の現場での製造

発明の背景及び要約

本発明は、半導体製造のために超高純度HClを供給するためのシステム及び方法に関する。

集積回路製造に於いて、汚染は一般的に圧倒的に重要な問題である。最近の集積回路製造に於ける工程の大部分は、一種類又は他の種類の洗浄工程であり、このような洗浄工程は、有機汚染物質、金属汚染物質、フォトレジスト（又はその無機残渣）、エッチングの副生成物、固有の酸化物等々を除去することを必要とするであろう。

1995年以降、新しいフロントエンド（集積回路ウエハ製作施設）の費用は典型的には10億ドル（\$1,000,000,000）を超え、この費用の大部分は微粒子制御、洗浄及び汚染制御のための測定に向けられている。

汚染の一つの重要な源は処理薬品中の不純物である。洗浄は非常に頻繁であり、非常に重要であるので、洗浄薬品に起因する汚染は非常に望ましくない。

半導体処理に於いて長く継続している技術的転移の一つは、乾式処理と湿式処理との間の変更（及び試みられた変更）であった。乾式処理に於いて、気体状又はプラズマ相反応剤のみが、ウエハと接触するようになる。湿式処理においては、種々の液体試薬が、二酸化ケイ素をエッチングすること又は自然酸化物層を除去すること、有機物質又は微量の有機汚染物質を除去すること、金属又は微量の有機汚染物質を除去すること、窒化ケイ素をエッチングすること、ケイ素をエッチングすることのような目的のために使用される。

プラズマエッチングは多くの魅力的な能力を有しているが、これは洗浄のためには適していない。金のような最も望ましくない不純物の幾つかを除去するために利用できる化学作用は単純に存在しない。それで、湿式洗浄処理は、最近の半導体処理のために必須であり、予知できる将来についても残るであろう。

(8)

特表平11-509980

洗浄によって除去されなくてはならない物質には、フォトレジスト残渣（有機重合体）、ナトリウム、アルカリ土類（例えば、カルシウム又はマグネシウム）及び重金属（例えば、金）が含まれるであろう。これらの多くは揮発性ハロゲン化合物を生成せず、それでプラズマエッチングによってこれらを選び去ることはできない。湿式薬品作用を使用する洗浄が必要である。

この結果は、プラズマエッチングでの処理薬品の純度が臨界的でないことであり、それは、これらの工程が常に、高温工程が起こる前に洗浄工程に続き、洗浄工程によって、高温工程がこれらの汚染物質中で進行する前に、表面から危険な汚染物質が除去することができる。しかしながら、半導体表面での衝突速度は典型的にはプラズマエッチングに於けるものより100万倍高いために及び液体洗浄工程は直接高温工程に続くために、液体薬品の純度はより一層重要である。

しかしながら、湿式処理は一つの大きな欠点、即ちイオン汚染を有する。集積回路構造物は、必要なp型及びn型ドーパ処理領域を形成するために、僅かなドーパント種（ホウ素、ヒ素、リン及びときにはアンチモン）のみを使用する。しかしながら、多くの他の種は電氣的に活性のドーパントであり、非常の望ましくない汚染物質である。これらの汚染物質の多くは、 10^{13} cm^{-3} 未満の低い濃度で、増加した接合漏洩のような有害な影響を有し得る。更に、あまり望ましくない汚染物質のあるものはケイ素の中に凝縮する。即ち、ケイ素が水溶液と接触している場合、汚染物質の平衡濃度は、溶液中に於けるよりもケイ素中でより高くなるであろう。更に、あまり望ましくない汚染物質のあるものは、非常に高い拡散係数を有し、それでこのようなドーパントをシリコンウエハのどこかの部分に含有させると、これらの汚染物質を、これらの汚染物質が漏洩を起こすかもしれない接合場所を含む全体に拡散させる傾向になるであろう。

そうして、半導体ウエハで使用される全ての液体溶液は、好ましくは極めて低いレベルの全ての金属イオンを有しなくてはならない。好ましくは、纏められた全ての金属の濃度は300 p p t（1兆当りの部数）より小さく、そして何れか

(9)

特表平11-509980

い。(幾つかのアニオンは悪影響を有するかもしれず、例えば、錯化金属イオンは、ケイ素格子内で金属原子又はイオンを移動させることを減少させるかもしれない。)

フロントエンド施設には通常、高純度水(「DI」水、即ち脱イオン水と呼ばれる)の製造のために現場での精製システムが含まれている。しかしながら、必要な純度で処理薬品を得ることは、更に困難である。

親出願には、液体アンモニア貯槽からアンモニア蒸気を抽出し、このアンモニア蒸気を精密濾過フィルターに通し、そして濾過した蒸気を高pH精製水(好ましくは、アンモニア流と平衡化させた脱イオン水)でスクラビングすることによる、半導体ウエハ製造現場に配置されている現場でのシステムに於ける、超高純度アンモニアの製造方法が記載されていた。この発見によって、市販グレードのアンモニアを、従来の塔蒸留についての必要性無しに、高精度製造のために十分に高い純度のアンモニアに転換することが可能になった。供給貯槽からのアンモニア蒸気の抽出しは、それ自体、単一段蒸留として機能し、アルカリ及びアルカリ土類金属酸化物、炭酸塩及び水素化物、遷移金属ハロゲン化物及び水素化物並びに高沸点炭化水素及びハロ炭素のような非揮発性及び高沸点不純物を除去する。従来は除去するために蒸留することが必要であると考えられていた、ある種の遷移金属ハロゲン化物、第III族金属水素化物及びハロゲン化物、ある種の第IV族水素化物及びハロゲン化物並びにハロゲンのような、工業用グレードのアンモニア中に見出すことができる反応性揮発性不純物は、高精度運転のために適している程度までスクラビングによって除去できることが見出された。スクラバー技術は伝統的に、微小規模ではなく大規模の不純物の除去のために使用されているので、このことは非常に驚くべき発見である。

半導体製造により必要とされる極端な純度レベルは、工業的プロセスの中では希であるか又は独特である。このような極端な純度レベルで、薬品の取り扱いは本来望ましくない(勿論これは完全に避けることはできないけれども)。超純度

(10)

特表平11-509980

の高い危険性が存在するので、未だ実在していない。更に、検出されなかった汚染が高価な大量のウェーハを損傷するかもしれない。

多くの腐食性及び／又は毒性の薬品が半導体処理では普通に使用されるので、該試薬の供給場所は、一般的には、フロントエンド作業者が居る場所から離されている。超高純度気体及び液体用の配管の構築及び保全は、半導体産業では十分理解されており、そのため殆どの気体及び液体は、同じ建物内の（又はむしろ同じ現場内の）どこからでもウェーハ製造ステーションに移送させることができるようになっている。

本出願は、超純度の薬品を使用現場に直接管で送ることができるように、半導体製造設備の使用現場での超純度薬品の製造システム及び方法を開示する。この開示されたシステムは、フロントエンドと同じ建物内に（又は隣接する建物内に）配置することができ、そのため運搬処理が避けられる非常にコンパクトな装置である。

塩酸

半導体処理薬品の一つの重要な系は、気体状態及び水溶液状態のHClである。液体塩酸はまた、標準的RCA洗浄の酸洗浄部分で広く使用されている。

前記のように、親出願には、超高純度アンモニアの製造方法及びシステムが記載されていた。この方法及びシステムの改善が、超高純度HClを製造するために使用できることが見出された。

出発物質は工業用グレードの無水HClである。最初の精製工程は、単純に蒸発によって与えられる。（HClは70°Fで613 psig及び124.5°Fで1185 psigの蒸気圧を有し、そのためこの蒸気圧は常に、バルク貯蔵タンクからの十分な移送圧力を与える。）好ましくは、HCl蒸気はこのタンクから直接取り出される。（別の態様に於いて、液体HClはバルク貯蔵タンクから回分で移送され、制御された温度及び圧力の下で蒸発チャンバー内で蒸発される。）

(11)

特表平11-509980

る。

超純粋の混合洗浄溶液の現場での製造

本出願は、ウエハ製造設備の現場で、それ自体同じ場所で超精製された成分からの、RCA酸性洗浄及びRCA塩基性洗浄のような混合洗浄溶液の製造を開示する。

RCA洗浄には、1) 全体の有機物を除去するための溶媒洗浄—テトラクロロエチレン又は匹敵する溶媒中で；2) 塩基性洗浄— $\text{NH}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ；及び3) 酸性洗浄— $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$ が含まれる。引用してここに組込む、W.R. unyan及びK.Bean、半導体集積回路処理技術(SEMICONDUCTOR INTEGRATED CIRCUIT PROCESSING TECHNOLOGY)、(1990年)を参照されたい。半導体製造のために、このような洗浄試薬は通常、充填された容器として購入される。しかしながら、これは、メーカーのプラント及び使用場所の両方での、これらの容器内の溶液のいくつかの運搬処理が必要であることを暗示している。前記のように、超高純度薬品のこのような運搬処理は常に望ましくない。

種々のその他の洗浄化学が提案されてきた。例えば、Shiraki洗浄は、攻撃的プレエピタクシー(pre-epitaxy)洗浄であり、これは洗浄系列に硝酸工程を追加し、幾らか高い温度及び濃度を使用する。引用してここに組込む、Ishizaki及びShiraki、「ケイ素の低温表面クリーニング及びケイ素MBEへのその適用(Low Temperature Surface Cleaning of Silicon and its application to Silicon MBE)」、133 J. ELECTROCHEM. SOC. 666 (1986年)を参照されたい。

RCA酸洗浄溶液は典型的には、1:1:6~1:2:8の比率の $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ である。ここに開示されている革新的教示の一つにより、RCA酸洗浄(又は類似の洗浄溶液)は、現場で精製された超純粋HClと現場で精製された超純粋過酸化水素とを組み合わせることによって、ウエハ製造プラントの現場で発生される。こうして純度が上昇し、検出されない偶発的汚染の危険性は低下する。

(12)

特表平11-509980

開示される発明は、引用してここに組込まれる、本発明の重要なサンプルの態様を示す、添付図面を参照して説明される。

図1は、超純粋塩酸の製造用の単位装置の一例を示す工業的流れ図である。

図2は、図1の精製単位装置を組み込むことができる、半導体製造ラインの構成図である。

図3は、図1の塩酸精製を組み込ませることができる、ウエハ製造設備に於ける半導体洗浄ステーションの構成図である。

好ましい態様の詳細な説明

目下好ましい態様（一例とするが、これに限定するものではない）を特に参照して本出願の多数の革新的教示を説明する。

HClの精製

本発明により、蒸気相HClは最初に、液体HCl供給貯槽内の蒸気空間から拔出される。この様式で蒸気を拔出することは、単一段蒸留として機能して、ある種の固体及び高沸点不純物を液相の中に残す。供給貯槽は、HClを含有するために適したどのような従来の供給タンク又はその他の貯槽であってもよく、該HClは無水状態又は水溶液であってよい（好ましくは無水状態である）。この貯槽は、大気圧に維持することができ、又はシステムを通してHClの流れを増加させたい場合は大気圧より高い圧力に維持することができる。この貯槽はその温度が約10℃～約50℃、好ましくは約15℃～約35℃、最も好ましくは約20℃～約25℃の範囲内であるように好ましくは熱制御される。

蒸気相からHClを拔出した結果として除去されるであろう不純物は、周期律表の第I族及び第II族の金属類、並びにHClとの接触の結果として形成されるこれらの金属の複合形が含まれる。また、これらの金属の酸化物及び炭酸塩並びに水素化ベリリウム及び水素化マグネシウムのような水素化物、第III族元素及びこれらの酸化物並びにこれらの元素の水素化物及びハロゲン化物の付加物、水

(13)

特表平11-509980

貯槽から抜出されたHClは濾過装置を通過して、蒸気に同伴された全ての固体物質を除去する。精密濾過及び限外濾過単位装置及び膜は市販されており、使用することができる。フィルターのグレード及び種類は必要に応じて選択されるであろう。現在好ましい態様は、イオン精製器(purifier)の前に0.1ミクロンフィルターがあり、イオン精製器の後に濾過がない総フィルター(gross filter)を使用する。

次いで、濾過した蒸気を、低pHの精製した(好ましくは脱イオンした)水で蒸気を洗浄するスクラバーに通す。低pH水は好ましくは、スクラバーを通して循環させることによって飽和まで上昇させた濃度を有する、HCl水溶液である。このスクラバーは、向流方式の従来の洗浄塔として便利に運転することができる。運転温度は限定的ではないけれども、この塔は好ましくは約10℃~約50℃、更に好ましくは約15℃~約35℃の範囲内の温度で運転される。同様に、運転圧力は限定的ではないけれども、好ましい運転はほぼ大気圧から大気圧より約30psi高いところまでの圧力で行われる。この塔には典型的には、液体と気体との間の高度の接触を与えるための従来の塔充填物及び好ましくは更にミスト除去部が備えられている。

一つの現在好ましい例に於いて、この塔は、0.84立方フィート(24リットル)の充填体積を得るために、約3フィート(0.9メートル)の充填高さ及び約7インチ(18cm)の内径を有しており、充填物の下に気体入口を有し、充填物の上であるがミスト除去部の下に液体入口を有しており、基準で毎分約2.5ガロン(毎秒0.16リットル)又は20%溢注で毎分5ガロン(毎秒0.32リットル)の再循環流で、約0.3インチ水(0.075kPa)の圧力低下及び10%未満の溢注で運転される。この説明の塔についての好ましい充填材料は、塔直径の8分の1未満の呼称寸法を有するものである。この塔のミスト除去部は、同様の又はより高密度の充填物を有しており、その他の点では従来通りの構成である。本節での全ての説明及び寸法は、単なる例であることが理解され

(14)

特表平11-509980

を形成するために、脱イオン水のHClでの第一の飽和によって遂行される。スクラバーの運転の間に、塔液溜め内の少量の液体を定期的に水抜きして、蓄積した不純物を除去する。

スクラバーによって除去される不純物の例には、金属ハロゲン化物；リン、ヒ素及びアンチモンのハロゲン化物及び水素化物；一般に遷移金属ハロゲン化物；並びに第III族及び第VI族金属のハロゲン化物及び水素化物のような反応性揮発物が含まれる。

この点までに説明した単位装置は、回分方式、連続方式又は半連続方式で運転することができる。連続運転又は半連続運転が好ましい。HCl精製システムの体積処理速度は、限定的ではなく、広く変えることができる。しかしながら、本発明が使用のために意図される殆どの運転に於いて、システムを通過するHClの流量は約200cc/時から1時間当たり数千リットルまでの範囲内である。

任意に、スクラバーから出たHClは、HClが精製されるための製造処理の特別の場合に依存して、使用の前に更に精製することができる。例えば、幾つかの場合に、システム内に脱水単位装置及び蒸留単位装置を含ませることが有利であろう。この蒸留塔はまた、回分方式、連続方式又は半連続方式で運転することができる。回分式運転に於いて、典型的な運転圧力は、100ポンド(45.4 kg)の回分サイズで、300ポンド/平方インチ絶対圧(2,068 kPa)であってよい。この例に於けるこの塔は、8インチ(20 cm)の直径、72インチ(183 cm)の高さを有し、30%の湛汪で運転して、毎秒0.00221フィート(毎秒0.00067メートル)の蒸気速度、1.5インチ(3.8 cm)の理論段に相当する高さ及び4.8相当段である。この例に於けるボイラーサイズは、直径が約18インチ(45.7 cm)で長さが27インチ(68.6 cm)であり、0.5の還流比で、再循環冷却水が60°F(15.6℃)で入り、90°F(32.2℃)で出る。また、これは単に例であり、構成及び運転のパラメーターが広範囲に変化する蒸留塔を使用することができる。

(15)

特表平11-509980

の比率及び手段は従来通りである。

本発明によるHCl精製単位装置の一例を示す流れ図を、図1に示す。液体HClは貯槽11内に貯蔵されている。HCl蒸気12は貯槽の蒸気空間から拔出され、次いで遮断弁13を通り、次いでフィルター14を通る。濾過されたHCl蒸気15は、その流れが圧力調節器16によって制御され、次いで充填部18及びミスト除去パッド19を含んでいる洗浄塔17に向けられる。HCl蒸気が上方に流れるとき、HCl飽和水溶液20は下方に流れ、該液体は循環ポンプ21によって循環され、液体レベルはレベルセンサ22によって制御される。廃液23は、スクラバーの底の滞留液体から定期的に拔出される。脱イオン水24が、ポンプ25によって維持されている上昇した圧力で、スクラバー17に供給される。洗浄されたHCl26は、三つの代替経路の一つに向けられる。これらは次のものである。

(1) HClが更に精製される蒸留塔27。次いで得られた蒸留されたHCl28は、現場での使用に向けられる。

(2) HClが脱イオン水30に混合されて水溶液31を形成し、この水溶液が現場での使用に送られる溶解装置29。複数の現場での使用を有するプラント運転のために、この水溶液は保留タンクに集められ、そこから同じプラントでの多数の現場での使用目的のための個別のライン内に引出される。

(3) HClを気体状で現場での使用に送る輸送ライン32。

蒸留塔27を使用しない、第二及び第三のこれらの代替は、1兆分の100部未満の全ての金属不純物を含有するHClを製造するために適している。ある種の用途（幾つかの炉洗浄用途のようなもの）について、蒸留塔27を含ませることが好ましい。このような場合に、この蒸留塔は、洗浄を妨害するかもしれない、酸素及び窒素のような非凝縮性物を除去するために使用される。更に、スクラバー17から出るHClは、水で飽和されているので、蒸留塔の特性及び効率に依存して、オプションとして、スクラバー17と蒸留塔27との間でシステム内に

(15)

特表平11-509980

も水溶液であっても、それぞれ異なった使用ステーションに向けられる2個又は3個以上の支流に分割することができ、それによって、精製単位装置は精製したHClを多数の使用ステーションに同時に供給する。

実験の概要

マセソン・ガス・プロダクツ社 (Matheson Gas Products) からの2個の別々のHClシリンダーを、この研究のために使用した。相違がこれらの2個のシリンダー中の不純物組成に見られ、これは多分一般にHCl源の変動性を示している。この研究の目的は、特別の回分についてのプロセスを最適化することではなくて、实际的に全ての供給物についての精製方法を開発することであった。

全実験手順は、換気したが他の点では制御しない雰囲気の室内のフード内で行った。床は未処理のコンクリートであり、それで、Ca、K及びNaの結果が、環境制御した実際の現場での使用システムで得られるものよりも高いという、強い可能性がある。

サンプリング装置は、共にステンレススチール製である、1/4インチチューブアダプター及び1/4インチチューブすり合わせを有するナプロ (Nupro) ベローズシールバルブに対するCGAから構成されていた。このバルブの出口には1/4インチのテフロンチューブの短い片が嵌合されており、そうして液体又は蒸気をサンプルボトルに直接導くことができるようになっていた。この方式で、HCl水溶液サンプルをサンプルボトル内で直接製造することができ、未制御の環境中で液体を輸送する必要性を無くした。

サンプルボトルは、十分にDI洗浄し、洗浄液を4回棄て、その後ほぼ100 ccのDIを添加し、そしてボトルに蓋をすることによって、調製した。サンプルは、選択された起源及び方法からのHClを、予めサンプルボトル内に添加しておいたDI中にバブリングさせることによって得た。殆どの場合に、サンプルボトル内の溶液が、溶液を通過しフード排気口の方に逃げるHClによって証明されるように飽和されるまで、HCl添加を続けた。飽和時点で、サンプル溶液

(17)

特表平11-509980

模擬イオン精製器（「IP」）システムは、1インチテフロンパイプから製造した。ユニオン継手の片側を、ほぼ1フート高さのパイプの蓋締め部分に溶接した。ユニオン継手の他の部分には、貫通させた2個の1/4インチの穴を有する蓋で蓋をした。1/4インチテフロンチューブをこれらの密着した嵌合穴の中に挿入し、一方のチューブを装置の底の方に下方に伸ばし、他方のチューブを頂部を通して僅かに押込んだ。この組立体の下側4インチに、薄い壁の1/4インチテフロンチューブから切断したラッシヒリングを充填した。実験の間に、この模擬IPに、ほぼ100ccのDIを充填した。底のチューブを通してHClガスを通過させることによって、気体/液体界面を得ることができた。この組立体は充填塔を有する良く設計されたIPと殆ど同様に有効ではなかったけれども、最悪の場合を想定したIP性能を推定することができた。このIPからのボトムサンプルは、実験室提出のためにボトムサンプルをサンプルボトルに移すための増加した運搬処理を必要とした。この理由のために、IPボトムサンプルは、環境媒介汚染に於いてより高く測定されるかもしれない。

シリンダーを逆さにし、液体を、予め調製したサンプル容器の中に排出させることによって、各シリンダーからのHCl液体をサンプリングした。この液体取り出し方法は高密度粒子もサンプリングする傾向があり、余分の運搬処理は、サンプルをより長い期間部屋の空気に暴露するので、測定された不純物は真に最悪の場合である。両方のシリンダーについて、液体抜き出し物についてのICP結果を、表1に示す。この結果は、HClの現場での使用システムからの水溶液HClのための基準仕様を37.25% HClに標準化している。著しく過剰のFe及びその他の汚染物質は、感度のより高いICP/MS試験を妨害するので、あまり顕著でない汚染物質の実際のレベルは知られていない。しかしながら、これらの不純物を製品中で許容できるレベルまで減少させることができる限り、正確なレベルは単に技術的な関心事のものに過ぎない。幸いにも、これらの不純物の全ては、蒸留及び/又はIP技術によって除去することができる。

(18)

特表平11-509980

HCl の場合についてのこの精製概念が真実であることを証明するために、多数の実験操作を実施した。簡潔にし、かつ明瞭にするために、類似の実験はグループにまとめて説明する。

液体無水HClの測定

無水液体は、シリンダーを逆さにし、無水液体HClを水の中に直接吸収させることによって測定した。これは、固体不純物も溶媒中に注がれると思われるので、最悪の場合を表わす。次いでサンプルを、金属についてのICP分析のために送った。

(シリンダー1：サンプル番号062993602、シリンダー2：サンプル番号062993605)

蒸気無水HClの測定

これらの実験に於いて、シリンダーを頂部の出口で支持した。無水蒸気を液体から蒸留し、スパージャーチューブにより少量サンプルの超純粋水中に溶解した。この方法は、伝統的な単一段蒸留を表わす。これらのデータを精製器実験と比較するために使用した。

(シリンダー1：サンプル番号071293601、シリンダー2：サンプル番号062993603)。

イオン精製器測定

これらのベンチ実験は前記の装置で行った。模擬精製器に超純粋水を充填し、該精製器からの排出を超純粋水の他の部分に送った後、HClガスをゆっくりと実験列に導入した。精製器内の加熱及び増加した濃度がこのシステムの沸点に達するまで、顕著な発熱を伴って、HClが第一段精製器の中に吸収された。この時点で、HClガスはもはや精製器に吸収されなかったが、ラッシヒリング充填物によって充填された曲がりくねった通路に従って液体を通して泡立ったであろう。この方法において、蒸気は水性媒体によって「洗浄」された。蒸気状態よりも水溶液に対してより強い親和性を有する金属不純物は、後に液相中に残ったで

(19)

特表平11-509980

成物サンプル（「生成物」）の両方は、ICP/MS方法による分析のために送られる。両方のシリンダーは幾つかの実験でそれぞれ使用され、表1の残りに作表する。

実験概要

各シリンダーからの液体を、各液体の上から蒸留される蒸気と比較することによって、単純な蒸留として利用可能な精製が示され（シリンダー1液体対シリンダー1蒸気、シリンダー2液体対シリンダー2蒸気）、10～5000の分離係数を有する良好な精製が示される。しかし多くの種は未だ1ppb濃度よりも高かった。だが、更に純度を高くすることができる連続又は多段蒸留能力を付加することは、著しく増加した費用及び複雑性をまねくことであろう。しかしながら、精製器の生成物排出は、単純蒸留の場合のものを超えた著しく低下した不純物濃度を示した。更に、全ての蒸留からのボトムサンプルは、全ての特定の元素について、この技術の分離効率を示す生成物の流れよりも著しく高かった。この精製器は、多段蒸留システムよりも一層単純であり、建設し運転するために経済的である。

シリンダー-2 IP シミュレーション-1

実験作業：タンクバルブを開くが、漏洩無し。サンプルバルブの開けが大きすぎると、大きく泡立ち、液体が廃棄の方へ移動する。サンプルバルブの閉め戻しが大きすぎると幾らか吸い戻された。適当な速度で再び開けた。DI中への注入の前に、数秒間HClガスを廃棄した。DIサンプルは透明なままであり、IPボトムはかなり黄色になった。サンプル注入チューブを拔出し、HClS製品サンプルに蓋をした。サンプルチューブをサンプルバルブからIPの方に取り除き、サンプルバルブを閉めた。IPボトムサンプルをサンプル容器の中に注いだ。

サンプル番号：IPボトム063093501、HClS生成物063093502

シリンダー-1 IP シミュレーション

(20)

特表平11-509980

ンを取り除いた。バルブ中のリリーフ(relief)個所から発生した漏洩、前記の戻し吸引及び水洗がペローズシール中の穴を腐食したであろうことを観察した。I P貯槽からサンプルを回収した。

サンプル番号：I P生成物071293603、I Pボトム071293602

シリンダー-2 IP 試験

実験作業：(NH₄)₂Sなし以外は、前記の試験と同じ設定及び手順で行った

。

サンプル番号：I Pボトム071493603、I P生成物071493604

サンプル分析の表

下記の3部分の表は、上記参照した種々のサンプルについての試験結果を示す

。

HCIベンチ試験結果：

(21)

特表平11-509980

項目	062993602	062993603	062993605	063093601	063093602
Id:	93-7239	93-07240	93-07242	93-07338	93-07339
物質	シリカ-1液体	シリカ-2蒸気	シリカ-2液体	シリカ-2 IP	シリカ-2 IP
				ボトム	生成物
分析	6.10	17.31	6.80	34.55	15.34
Ag		<2.15			
Al	<136.18	16.89	164.34	191.91	<54.15
Au		<2.15		<24.04	<54.15
B	2070.12	4.41	745.00	410.77	<27.20
Ba	36.64	<2.15	<12.60	<2.48	<5.59
Be	<1.83	<0.65	<1.64	<0.32	<0.73
Bi	<578.44	<2.15	<608.60	<	<269.78
Ca	<7.33	<2.58	8.44	<1.29	<
Cd	<14.05	<2.15	<12.60	<	<5.59
Co	<136.18	<2.15	<122.16	<	<54.15
Cr	775.53	<24.10	<61.35	27276.06	<27.20
Cu	1337.34	2.71	<61.35	354.71	<27.20
Fe	144225	29.22	129696	84865.31	<27.20
Ga	<578.44	<239.08	<608.60		<269.78
Ge	<578.44	<239.08	<608.60	<119.78	
In		<2.15			
K	<1801.43	2.39	3.62		
La		<2.15			
Li	<14.05	<2.15	<12.60	<2.48	<5.59
Mg	<1.83	<0.65	<1.64	<0.32	<0.73

(22)

特表平11-509980

元素名	062993602	062993603	062993605	063093601	063093602
Id:	93-7239	93-07240	93-07242	93-07338	93-07339
物質	メチル-1液体	メチル-2蒸気	メチル-2液体	メチル-2 IP	メチル-2 IP
				ボトム	生成物
Mn	<14.05	<4.95	<12.60	2043.09	<5.59
Mo	<183.20	2.71	<61.35	414.01	<27.20
Na	293.11	0.97	<0.55	<47.98	<108.06
Ni	<271.74	<95.76	<243.77	14402.97	<108.06
P	<136.18	<47.99	<122.16	<24.04	<54.15
Pb		<2.15			
Pd	<678.44	<2.15	<608.60	<119.78	<269.78
Pt	<678.44	<2.15	<608.60	<119.78	<269.78
Sb	<678.44	<2.15	<608.60	<119.78	<269.78
Sn	<339.52	<2.15	<304.57	<59.95	<135.01
Sr	<68.39	<2.15	<61.35	<12.08	<27.20
Ta	<678.44	<2.15	<608.60	<119.78	
Tl	<136.18	<47.99	<122.16	<24.04	<54.15
Tl		<2.15			
V	<68.39	<24.10	<61.35	<12.08	<27.20
W		<2.15			
Zn	<68.39	<24.10	<61.35	152.02	<27.20
Zr	<189.30	<2.15	<122.16	<24.04	<54.15

(24)

特表平11-509980

品名	070193601	070193602	071293601
Id	93-07388	93-07389	93-07890
成分	シリカ-2 IP	シリカ-2 IP	シリカ-1 酸質
	Bot	Prod	
Mn	91.15	0.00	<4.63
Mo	<12.30	<2.58	<22.56
Na	<48.87	11.47	<89.65
Ni	<48.87	0.00	<89.65
P	<24.49	0.00	<44.93
Pb	0.00	<2.58	
Pd	<122.01	<2.58	<223.82
Pt	<122.01	<2.58	<223.82
Sb	<122.01	<2.58	<223.82
Sn	<61.06	<2.58	<112.01
Sr	<12.30	<2.58	<22.56
Ta	0.00	<2.58	<223.82
Ti	<24.49	0.00	<44.93
Tl	0.00	<2.58	
V	<12.30	0.00	<22.56
W	0.00	<2.58	
Zn	<12.30	0.00	<22.56
Zr	<24.49	<2.58	<44.93

(25)

特表平11-509980

項目	071293602	071293603	071493603	071493604
Id	93-07891	93-07892	93-07974	93-07975
分析	リチウム IP	リチウム IP	リチウム IP	リチウム IP
	ボトム	生成物	ボトム	生成物
分析	33.33	16.67	35.08	14.49
Ag	<24.92	<49.83	7.33	<2.57
Al	0.00	0.00	3.57	0.67
Au	0.00	0.00	<1.06	<2.57
B	<12.52	<25.03	19.64	<2.57
Ba	5.59	<5.14	<1.06	<2.57
Be	<0.34	<0.67	<1.06	<2.57
Bi	<124.17	<248.26	<1.06	<2.57
Ca	<1.34	<2.68	19.76	1.90
Cd	<1.45	<2.90	<1.06	<2.57
Co	<24.92	<49.83	2.34	<2.57
Cr	<12.52	<25.03	0.00	0.00
Cu	<12.52	<25.03	21.02	<2.57
Fe	62.59	<25.03	0.00	1.75
Ga	<124.17	<248.26	0.00	0.00
Ge	<124.17	<248.26	0.00	0.00
In	0.00	0.00	<1.06	<2.57
K	0.00	0.00	0.00	2.08
La	0.00	0.00	<1.06	<2.57
Li	<2.57	<5.14	<1.06	<2.57
Mg	<0.34	<0.67	11.79	<2.57

(25)

特表平11-509980

項目	071293602	071293603	071493603	071493604
Id	93-07891	93-07892	93-07974	93-07975
装置	シリカ-1 IP	シリカ-1 IP	シリカ-1 IP	シリカ-1 IP
	ボトム	生成物	ボトム	生成物
Mn	<2.57	<5.14	0.00	0.00
Mo	<12.52	<25.03	29.63	<2.57
Na	<49.73	<99.44	1.71	4.19
Ni	<49.73	<99.44	0.00	0.00
P	<24.92	<49.83	0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	<1.06	<2.57
Pd	<124.17	<248.26	<1.06	<2.57
Pt	<124.17	<248.26	<1.06	<2.57
Sb	<124.17	<248.26	<1.06	<2.57
Sn	<62.14	<124.24	<1.06	<2.57
Sr	<12.52	<25.03	<1.06	<2.57
Ta	<124.17	<248.26	<1.06	<2.57
Ti	<24.92	<49.83	0.00	0.00
Tl	0.00	0.00	<1.06	<2.57
V	<12.52	<25.03	0.00	0.00
W	0.00	0.00	<1.06	<2.57
Zn	40.23	<25.03	0.00	0.00
Zr	<24.92	<49.83	<1.06	<2.57

改良及び変更

当業者によって認識されるように、本出願に記載された革新的概念は、出願の

(27)

特表平11-509980

例えば、開示された革新的技術は、集積回路の製造に厳密に制限されるものではなく、光電子及び電力装置のような別個の半導体部品を製造するためにも適用することができる。

他の例について、開示された革新的技術は、薄膜磁気ヘッド及びアクティブマトリックス液晶ディスプレイに於けるような集積回路製造方法が採用されてきた他の技術品の製造に適応させることができるが、主な適用は集積回路製造に於いてであり、他の領域への開示された技術の適用は二次的なものである。

他の例について、液体-蒸気接触を実施するためにスクラバーを使用することは厳密には必要ではなく、泡立て器は気体/液体接触の効果が少ないのであまり望ましくはないけれども、代替として泡立て器を使用することができる。

任意に、その他の濾過又は濾過工程を、開示された精製装置と組み合わせることができる。

所望により精製水中に添加剤を含有させることができるけれども、これは現在好ましい態様ではなされないことに注目すべきである。

前記のように、主な態様は現場での精製システムである。また、あまり好ましくない種類の態様に於いて、この開示された精製システムを、輸送用の超高純度薬品を製造するための製造装置の一部として運転するために適合させることができる。しかしながら、この代替の態様は、前記のような現場での精製の利点を提供しない。このような適用は前記のような超高純度薬品を取り扱うことの固有の危険に遭遇するが、(付随する取り扱いと共に)包装された薬品を必要とする顧客のために、この開示された革新は少なくとも、他の技術によって得ることができるものよりも高い初期純度を達成する方法を与える。また、このような適用に於いて、乾燥器段階をイオン精製器の後で使用してもよい。

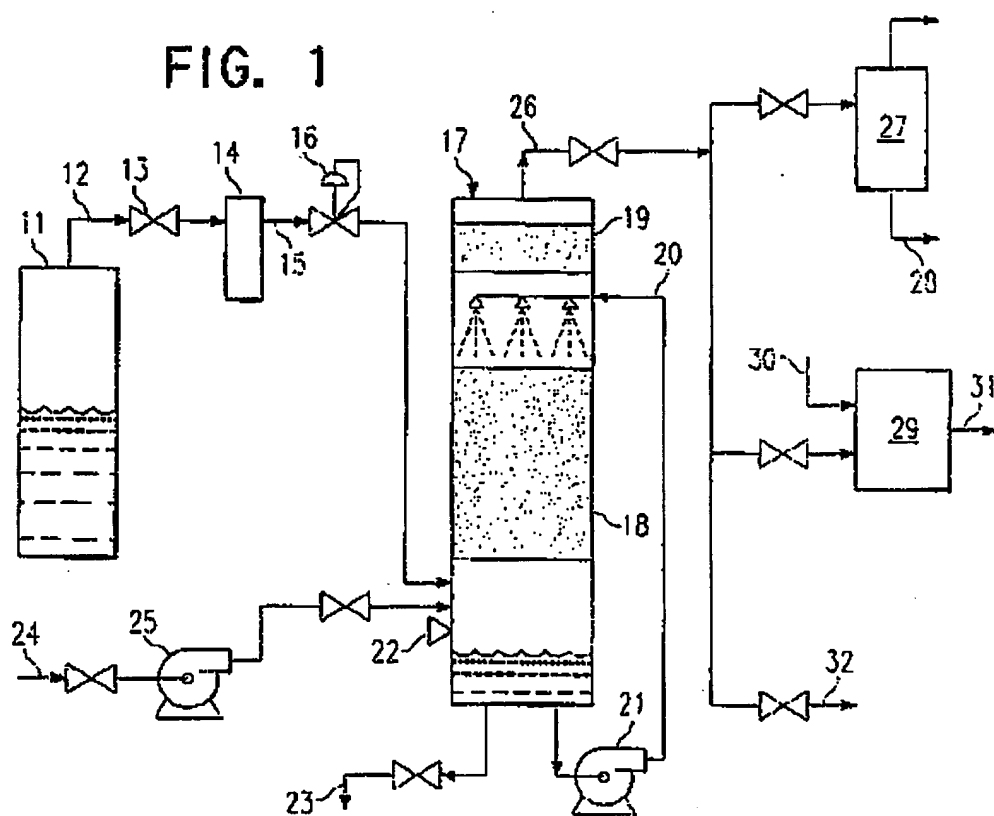
前記のように、主な態様は、半導体製造のために最も重要である超純粋水性薬品を提供することを指向している。しかしながら、この開示されたシステム及び

(28)

特表平11-509980

半導体フロントエンド内の超純度薬品の輸送のための配管には、インライン又は圧力貯槽が含まれてよいことが注目されるべきである。それで、請求の範囲の「直接に」配管の意味は、このような貯槽の使用を排除しないが、制御されていない雰囲気への暴露を排除する。

【図1】



(29)

特表平11-509980

【図2】

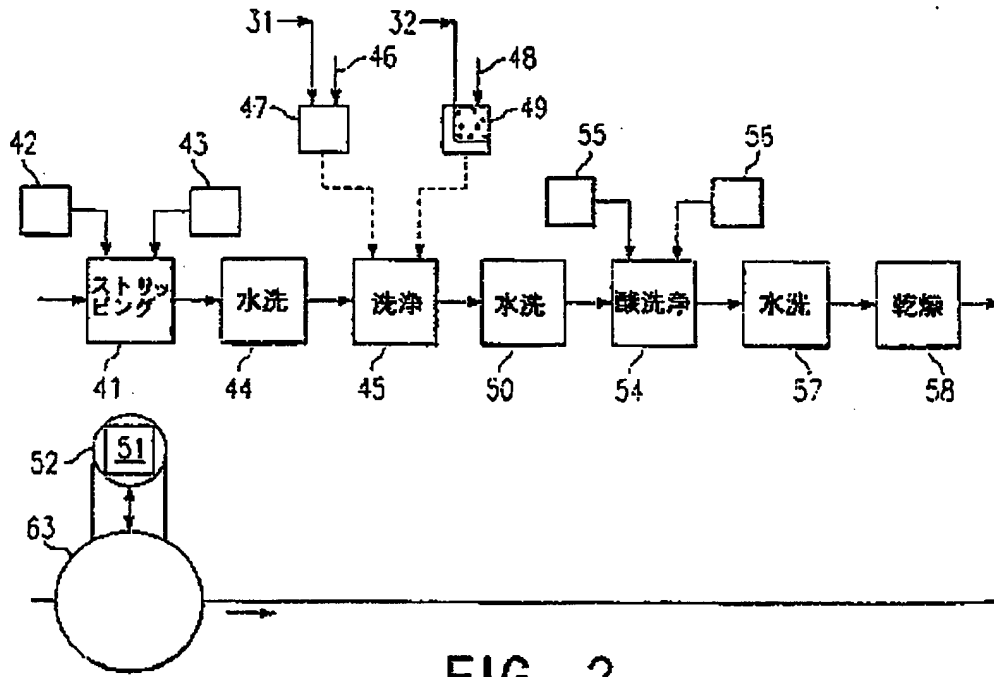


FIG. 2

(30)

特表平11-509980

【図3】

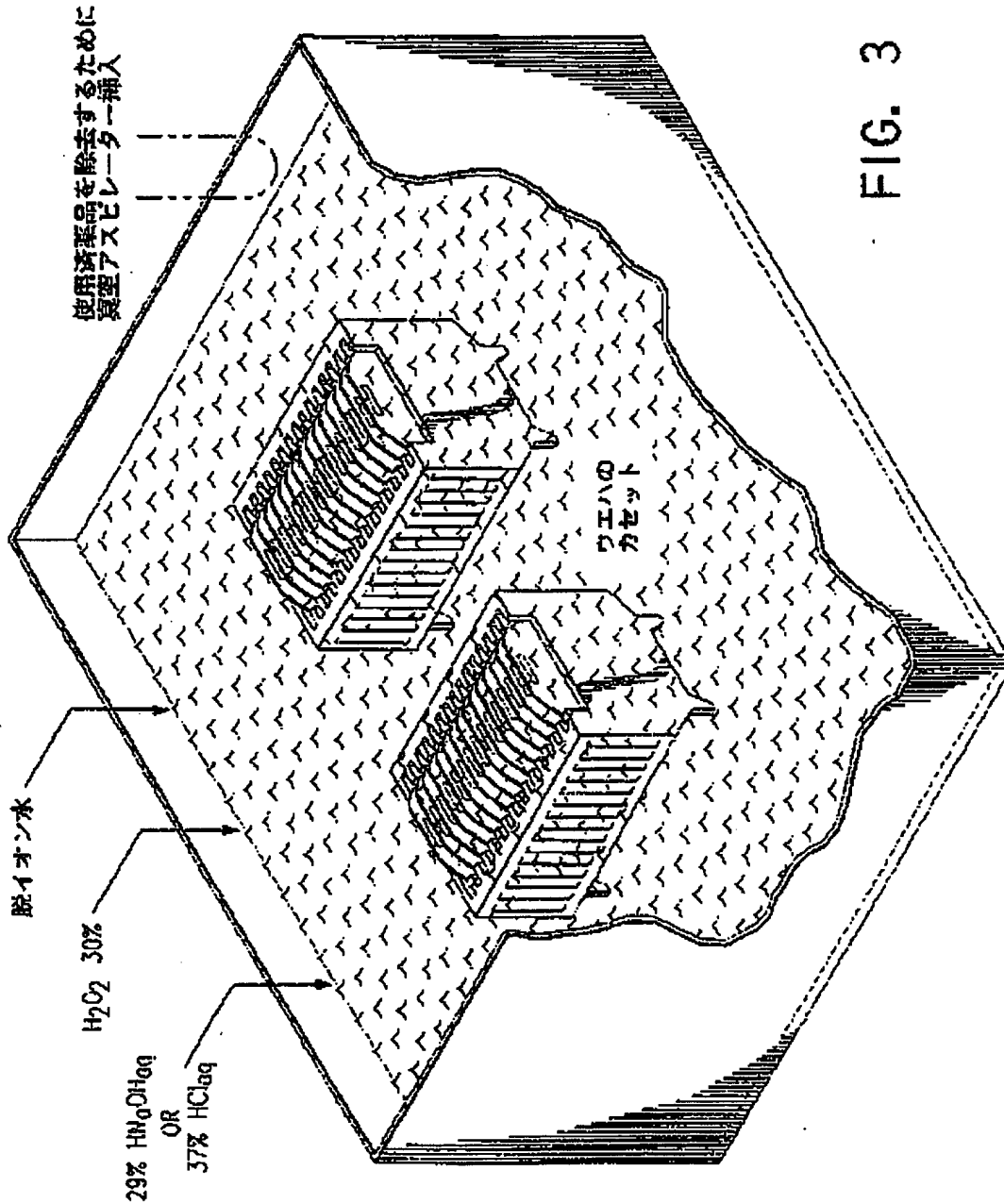


FIG. 3

(31)

特表平 11-509980

【國際調查報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US96/09555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC(6) : B06B 7/04; B01D 1/00, 3/14, 3/02, 3/00; C01B 7/19, 7/07; P26B 7/00 US CL : 134/12; 422/484, 488, 202/158, 161, 172, 200; 159/47.1; 203/31, 33, 34 According to: International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
U.S. : 134/12; 422/484, 488; 202/158, 161, 172, 200; 159/47.1; 203/31, 33, 34		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
NONB		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
APS, CAS WRDS SEARCH TERMS: HF, SEMICONDUCTOR, DISTILL, EVAPOR, NITRIC, ACID, REGENERAT?		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	US. A, 5,500,098 (BROWN ET AL.) 19 MARCH 1996(19.03.96), SEE COLUMN 4, LINES 46-88.	1-38
Y,P	US, A, 5,496,778 (HOFFMAN ET AL.) 05 MARCH 1996 (05.03.96), SEE ENTIRE DOCUMENT.	1-38
Y	US, A, 5,362,469 (SESEKE-KOYRO ET AL.) 08 NOVEMBER 1994 (08.11.94) COLUMN 3, LINES 9-14 AND COLUMN 4 LINES 48-57.	1-38
Y	US, A, 5,346,567 (ITO ET AL.) 13 SEPTEMBER 1994 (13.09.94), SEE FIG. 1 AND COLUMN 5, LINES 5-45.	1-38
Y	US, A, 5,288,333 (TANAKA ET AL.) 22 FEBRUARY 1994 (22.02.94), SEE ENTIRE DOCUMENT.	1-38
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family group.		
* Symbol categories of cited documents:	*T* Over documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but used to understand the principle or theory underlying the invention *A* documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *R* earlier documents published on or after the international filing date *L* documents which may throw doubt on priority claims or which are cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) *O* documents relating to an oral disclosure, use, exhibition or other event *P* documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
K documents of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* documents of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *G* document members of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
20 AUGUST 1996		19 SEP 1996
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box 207		Authorized officer <i>W. H. Thomas</i>